



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004099745 A**(43) Date of publication of application: **02.04.04**

(51) Int. Cl

C08L101/00
C08K 3/00
H05K 1/03
H05K 1/11
H05K 3/00
H05K 3/46

(21) Application number: **2002263530**(22) Date of filing: **10.09.02**(71) Applicant: **TAIYO INK MFG LTD**(72) Inventor: **NICHIMA YUKITOMO**
ARIMA MASAO

(54) **INSULATING RESIN COMPOSITION AND
PRINTED CIRCUIT BOARD THEREWITH**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an insulating resin composition for a coating film having excellent laser processabilities without degrading various coating film properties, and a printed circuit board having an insulating resin layer having via holes with a sharp cross-sectional shape efficiently formed from the resin composition.

SOLUTION: This insulating resin composition comprises (A) a thermoplastic resin and (B) an inorganic filler

having an absorption peak within the wavelength range of 900-1,300 cm^{-1} in the IR spectra by FT-IR (Fourier transformation infrared spectrophotometer). In a preferred embodiment, the thermoplastic resin is an olefin resin and the inorganic filler is barium sulfate. In a printed circuit board having conductive circuits and an insulating resin layer on the board, via holes with a sharp cross-sectional shape are efficiently formed by forming the insulating resin layer with the insulating resin composition, and irradiating the board with a carbon dioxide laser.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-99745

(P2004-99745A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004. 4. 2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08L 101/00

C08L 101/00

4J002

C08K 3/00

C08K 3/00

5E317

H05K 1/03

H05K 1/03 610J

5E346

H05K 1/11

H05K 1/11 H

H05K 3/00

H05K 3/00 N

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-263530 (P2002-263530)

(22) 出願日

平成14年9月10日 (2002. 9. 10)

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(74) 代理人 100097135

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(72) 発明者 日馬 征智

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地

太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 有馬 聖夫

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地

太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

Fターム(参考) 4J002 AA011 AC031 BB001 BB031 BB121

BB171 CH071 CH091 CM041 CN031

DE146 DG046 DG056 DJ016 DJ046

FD016 GF00 GQ00 GQ01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁性樹脂組成物及びそれを用いたプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】塗膜の諸特性を劣化させることなくレーザー加工性に優れた絶縁性樹脂組成物、及びそれを用いて効率的にシャープな断面形状のビアホールが形成された樹脂絶縁層を有するプリント配線板を提供する。

【解決手段】絶縁性樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂と、(B)FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)による赤外線吸収スペクトルにおいて波数900~1300cm⁻¹の範囲内に吸収ピークを持つ無機充填剤を含有する。好適な態様によれば、上記熱可塑性樹脂はオレフィン系樹脂であり、無機充填剤は硫酸バリウムである。基板上に導体回路と樹脂絶縁層が形成されてなるプリント配線板において、樹脂絶縁層を上記絶縁性樹脂組成物から形成し、炭酸ガスレーザーを照射することにより、シャープな断面形状のビアホールを効率的に形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 熱可塑性樹脂と、(B) F T - I R (フーリエ変換赤外分光光度計) による赤外線吸収スペクトルにおいて波数 $900 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内に吸収ピークを持つ無機充填剤を含有することを特徴とする絶縁性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記熱可塑性樹脂 (A) が、オレフィン系樹脂を主成分とする化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記無機充填剤 (B) が、硫酸バリウムであることを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁性樹脂組成物。

【請求項 4】

基板上に導体回路と樹脂絶縁層が形成されてなるプリント配線板において、上記樹脂絶縁層は請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の絶縁性樹脂組成物から形成され、かつ炭酸ガスレーザーの照射によりビアホールが形成されていることを特徴とするプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー加工性に優れた絶縁性樹脂組成物及びそれを用いて樹脂絶縁層を形成したプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から電子機器用のプリント配線板においては、耐熱性や電気絶縁性の観点から層間樹脂絶縁層としてエポキシ樹脂を主成分とする絶縁性樹脂組成物が幅広く用いられている。

しかしながら、層間樹脂絶縁層としてのエポキシ樹脂は、導体回路との密着性を確保するために、層間樹脂絶縁層及び導体回路の表面を粗化しなければならない。そのため、高周波数の信号を伝搬させると、表皮効果により、信号が粗化された導体回路の表面部分のみを伝搬し、その表面の凹凸に起因して信号伝搬のノイズが生じてしまう。また、エポキシ樹脂は破壊靱性が低いため、かかる樹脂を層間樹脂絶縁層として用いた配線板では、ヒートサイクルにより導体回路と樹脂絶縁層との境界部でクラックが発生し易いという問題がある。さらに、エポキシ樹脂は誘電率が 4.0 と高いため、かかる樹脂を層間樹脂絶縁層として用いた配線板では、信号伝搬の遅延が避けられない。

【0003】

これに対し、最近では、多層プリント配線板に高周波数信号を用いた L S I チップを搭載したときの信号伝搬の遅延や信号エラーの発生等を回避するため、誘電率や誘電正接が小さい (例えば、1 G H z の誘電率が 3.0 以

下、誘電正接が 0.01 以下) オレフィン系樹脂を主成分とした層間樹脂絶縁層が注目を浴びている (特許文献 1 等参照)。

【0004】

【特許文献 1】

特開 2000-114726 号公報 (特許請求の範囲)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

確かに、このオレフィン系樹脂を主成分とした層間樹脂絶縁層によれば、破壊靱性、誘電率、密着性、加工性などに優れたプリント配線板を提供することができる。しかしながら、かかる樹脂を主成分とする層間樹脂絶縁層では、炭酸ガスレーザーによる穴あけ加工が困難であるという問題があった。

【0006】

そこで本発明は、前記のような従来技術の問題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、塗膜の諸特性を劣化させることなく、レーザー加工性に優れた絶縁性樹脂組成物を提供することにある。

また本発明の他の目的は、樹脂絶縁層が上記のような絶縁性樹脂組成物から形成され、かつ炭酸ガスレーザーの照射により効率的にシャープな断面形状のビアホールが形成されたプリント配線板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明によれば、(A) 熱可塑性樹脂と、(B) F T - I R (フーリエ変換赤外分光光度計) による赤外線吸収スペクトルにおいて波数 $900 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内に吸収ピークを持つ無機充填剤を含有することを特徴とする絶縁性樹脂組成物が提供される。

本発明の絶縁性樹脂組成物の好適な態様によれば、前記熱可塑性樹脂 (A) はオレフィン系樹脂を主成分とする化合物であり、前記無機充填剤 (B) は硫酸バリウムであることが好ましい。

さらに本発明によれば、基板上に導体回路と樹脂絶縁層が形成されてなるプリント配線板において、樹脂絶縁層は前記絶縁性樹脂組成物から形成され、かつ炭酸ガスレーザーの照射によりビアホールが形成されていることを特徴とするプリント配線板が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、前記した従来技術の問題を解決するために鋭意研究した結果、前記絶縁性樹脂組成物が極めて優れたレーザー加工性を有することを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

すなわち、本発明者らの研究によれば、絶縁性樹脂組成物において、その主成分である熱可塑性樹脂が炭酸ガスレーザーの吸収を持たないか、あるいは持っていないかその吸収が少ない場合であっても、その組成物に配合され

た無機充填剤がF T-I Rによる赤外線吸収スペクトルにおいて波数900~1300 cm⁻¹の範囲内に吸収ピークを持つ場合は、その組成物の塗膜に、炭酸ガスレーザー光による加工にて、小径でシャープな断面形状のピアホール用穴を効率よく形成できることを見出した。なお、ここでいう「吸収ピーク」は、吸収極大或いは単一ピークを意味するものではなく、波数900~1300 cm⁻¹の範囲内に一つでも吸収ピークを持つ場合を含む。また、炭酸ガスレーザーのみでなく他のレーザー光による加工も可能であり、この場合には波数950~1150 cm⁻¹の範囲内に吸収ピークを持つことが好ましいが、炭酸ガスレーザーを用いる場合には波数1000~1200 cm⁻¹の範囲内に吸収ピークを持つことが好ましく、特に無機充填剤が用いるレーザー光の吸収ピークを包含する(覆う)ような強い吸収ピークを持つ場合には、小径でシャープな断面形状のピアホール用穴を極めて効率よく形成できるので好ましい。

【0009】

本発明は前記のような知見に基づきなされたものであり、本発明の絶縁性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(A)と共に、F T-I Rによる赤外線吸収スペクトルにおいて波数900~1300 cm⁻¹の範囲内に吸収ピークを持つ無機充填剤(B)を配合した点に特徴を有する。これにより、塗膜の強靱性や耐クラック性などの諸特性を損なうことなく、レーザー加工性に優れた樹脂絶縁層を得ることができる。しかも、無機充填剤未添加の組成物に比べ、形成されるピアホールの断面形状がシャープであり、絶縁信頼性に優れ、特に無機充填剤として硫酸バリウムを用いた場合にはレーザー加工残渣を生じることもないので好ましい。

【0010】

このような本発明の絶縁性樹脂組成物においては、無機充填剤(B)としては、前記したようにF T-I Rによる赤外線吸収スペクトルにおいて波数900~1300 cm⁻¹の範囲内に吸収ピークを持つものであれば制限無く用いることができる。その具体例としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、シリカ、クレイ、タルク、水酸化アルミニウムなどが適宜用いられる。図1~図6に上記6種の無機充填剤の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ示す。

【0011】

これらの無機充填剤うち、炭酸ガスレーザーの波長帯に強い吸収ピークを持ち、かつピアホール形成の際に無機充填剤の残渣が残る難いものとして、硫酸バリウムや硫酸カルシウム等がより好ましく、また、より残渣が残らないものとしては硫酸バリウムがさらに好ましい。この硫酸バリウムは、レーザー加工時に昇華又は分解するのでレーザー加工後に残渣が残らない。しかも、この硫酸バリウムを用いた場合、レーザー加工によってきれいなピアホールを形成できるので、その後のデスマリア処

理を省略することも可能である。一方、F T-I Rによる赤外線吸収スペクトルにおいて波数900~1300 cm⁻¹の範囲内に吸収ピークを持っていたとしてもレーザー加工時に昇華又は分解しない無機充填剤では、レーザー加工により無機充填剤が昇華又は分解せずに残存し易くなるので、レーザー加工後のデスマリア処理が必要となる。

【0012】

上記無機充填剤(B)は、単独で若しくは2種類以上を組み合わせて用いてもよいが、無機充填剤(B)の平均粒子径は5 μm以下であることが好ましく、その配合量は、組成物の固形分に対して20~100質量%の範囲、さらに好ましくは30~50質量%の範囲であることが望ましい。無機充填剤(B)の配合量が20質量%未満であると、レーザー加工性が劣り、一方、100質量%を越えると、樹脂との間で界面剥離が生じ、クラックを招く原因となる恐れがある。

【0013】

本発明の絶縁性樹脂組成物は、このような所定の無機充填剤の配合により炭酸ガスレーザーの吸収をより大きくし、優れたレーザー加工性を得るものであるため、使用する熱可塑性樹脂(A)としては、無機充填剤の配合にも拘らず電気特性や耐熱性等の諸特性に優れたものであれば何ら限定されるものではない。

このような熱可塑性樹脂(A)としては、例えば、オレフィン系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂や、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、(メタ)アクリル酸エステルなどの二重結合を有する化合物を単独で若しくは2種類以上を共重合させた化合物などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上の混合物で用いることができる。これらの中でも、特にプリント配線板における層間樹脂絶縁層に用いる熱可塑性樹脂としては、誘電率や誘電正接が小さい点からオレフィン系樹脂が好ましい。オレフィン系樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプロピレン、ポリメチルペンテンなどが挙げられる。

【0014】

本発明の絶縁性樹脂組成物は、粘度調整等を目的として必要に応じて有機溶剤を添加することができる。その代表的な例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の他、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソホロン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート等のエステル類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；トル

エン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；リモネン等のテルペン類などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で又は２種類以上を組み合わせることができる。

【0015】

さらに、本発明の絶縁性樹脂組成物は、レーザー加工性やその他の諸特性を損なわない範囲内で、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、他の無機充填剤、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、ウレタンビーズ、フッ素樹脂粉末等の有機充填剤、また場合によっては難燃剤のごとき添加助剤も混合することができる。

【0016】

なお、本発明の絶縁性樹脂組成物は、既に樹脂シート（フィルム）として成形されたものを使用してもよく、あるいは単量体若しくは一定の分子量を有する低分子量の重合体が有機溶剤に分散した未硬化状態であってもよい。また樹脂シートの場合には、樹脂付き銅箔の形態であってもよい。

【0017】

次に、本発明の絶縁性樹脂組成物を多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として用いた場合について、その製造工程例を以下に説明する。

（１）まず、ガラスエポキシ樹脂などからなる絶縁性のコア材の表面に銅箔等により所定の配線パターンが形成されたものを用い、このコア材の表面全体に本発明の絶縁性樹脂組成物よりなる樹脂絶縁層を任意の方法を用いて形成する。

【0018】

（２）次いで、所定の電氣的接続部に、炭酸ガスレーザーを用いて上記樹脂絶縁層を貫通するように接続用穴を選択的に形成し、内層の配線パターンを露出させる。ここで、前記（１）の工程において、硫酸バリウム以外の無機充填剤を配合した絶縁性樹脂組成物を用いた場合には、レーザー加工後にデスマ処理を行なうことが望ましい。このデスマ処理は、クロム酸、過マンガン酸塩等の水溶液からなる酸化剤を使用して行なうことができる。また、酸素プラズマ、 CF_4 と酸素の混合プラズマやコロナ放電等で処理してもよい。あるいはまた、紫外線照射による方法でも上記処理を行なうことができる。

【0019】

（３）次に、層間絶縁樹脂層の表面に無電解銅めっき等の無電解めっき膜を形成し、さらにこの上にめっきレジストを介して電解めっきを行ない、導体層を形成する。その後、前記めっきレジストを強アルカリ水溶液で剥離した後にエッチングにて不要な無電解めっき部を除去することにより、ビアホールを含む導体回路パターンを形成する。

（４）さらに必要に応じて前記工程を繰り返し行ない、最終的にソルダーレジスト層を形成して所望の多層プリ

(4)

特開 2004-99745

6

ント配線板を製造する。

【0020】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことはもとよりである。

【0021】

実施例 1、2 及び比較例 1、2

まず、表 1 に示す成分組成（質量部）にて各成分と溶剤等をディゾルバーにて混合し、三本ロールミルにて均一分散させた後、希釈溶剤にて粘度調整を行ない、各実施例及び比較例の絶縁性樹脂組成物を調製した。

次に、こうして調製した絶縁性樹脂組成物を、導体回路が形成された FR-4 内層（コア厚さ 1.0 mm、銅箔厚さ 18 μm ）基板上に、スクリーン印刷にて塗布し、80℃×20 分で乾燥した後、150℃×60 分で硬化させ、樹脂絶縁層を形成した。

次に、形成した樹脂絶縁層の所定位置に、波数 1080 cm^{-1} の炭酸ガスレーザーにて、パルス幅 10～30 μs 、マスク集光径 ϕ 100 μm 、1 ショットの条件で穴あけを行なった。

【0022】

レーザー加工性：

上記のようにして形成したビアホール用穴を SEM（走査型電子顕微鏡）にて観察し、レーザー加工性を評価した。その結果を表 2 に示す。なお、その評価基準は以下のとおりである。

○：ビアホール底まで抜け、かつ、フィラー残渣のないもの

△：僅かにフィラー残渣あり

×：全面にフィラー残渣あり

【0023】

デスマ処理後の加工残渣の有無：

また、実施例 2 及び比較例 1、2 については、さらに九州松下電器（株）製の PD10P-L を用いたプラズマ処理（ CF_4/O_2 の混合ガス、RF パワー 3 kW の条件下）によるデスマを実施し、こうしてデスマ処理したビアホール用穴を、さらに SEM にて観察し、加工残渣の有無を評価した。その結果を表 2 に併せて示す。

【0024】

次に、ビアホール用穴を形成した層間絶縁樹脂層の表面に、無電解銅めっきによる無電解めっき膜を形成し、さらにこの上にめっきレジストを介して電解めっきを行ない、導体層を形成した。その後、前記めっきレジストを強アルカリ水溶液で剥離した後にエッチングにて不要な無電解めっき部を除去することにより、ビアホールを含む導体回路パターンを形成した。

【0025】

このようにして製造した多層プリント配線板について、各種特性を評価した。その結果を表 2 に併せて示す。な

お、その評価項目及び評価方法は以下のとおりである。

【0026】

電気絶縁性：

L (ライン) / S (スペース) = 100 / 100 における 85℃、85% RH の雰囲気下、印加電圧 DC 5 V を 500 時間印加後の試験基板について、絶縁抵抗値 (Ω) を測定し、以下の基準で判定した。

○：1.0 × 10¹⁴ Ω 以上

△：1.0 × 10¹³ ~ 1.0 × 10¹¹ Ω

×：1.0 × 10¹⁰ Ω 以下

【0027】

密着性：

* 260℃のはんだ槽に60秒フロート後、粘着テープによるピーリング試験を行ない、以下の基準で判定した。

○：硬化塗膜の剥れがない。

△：硬化塗膜の剥れが僅かに有る。

×：硬化塗膜の全面が剥れた。

【0028】

誘電率：

○：1 GHz 値の誘電率が3.5未満のもの

×：1 GHz 値の誘電率が3.5以上のもの

【0029】

【表1】

組成 (質量部)		実施例		比較例	
		1	2	1	2
(A)成分	ゼオネックス	100	100	100	100
	エポコート 828	20	20	20	20
(B)成分	硫酸バリウム	50	—	—	—
	シリカ	—	50	—	—
	アルミナ	—	—	—	50
硬化剤	1B2PZ	0.1	0.1	0.1	0.1
備考	ゼオネックス：日本ゼオン(株)製ポリオレフィン樹脂 エポコート 828：ジャパソール(株)製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1B2PZ：1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール (四国化成工業(株)製)				

【0030】

【表2】

試験項目	実施例		比較例	
	1	2	1	2
レーザー加工性	○	△	×	×
デスミア処理後の加工残渣	—	無し	有り	有り
電気絶縁性	○	○	○	○
密着性	○	○	×	○
誘電率	○	○	○	○

上記表2に示される結果から明らかなように、無機充填剤を配合しなかった比較例1及び2では、レーザー加工によってビアホール用穴を形成した際、全面にフィラー残渣があったが、無機充填剤として硫酸バリウムを配合した実施例1では、極めてシャープな断面形状のビアホール用穴を形成でき、フィラー残渣は全くなかった。一方、無機充填剤としてシリカを配合した実施例2では、

フィラー残渣は僅かにあったが、その後のデスミア処理によって完全に除去できた。これに対して、比較例1及び2ではデスミア処理によっても加工残渣を生じた。さらに、実施例1及び2ではこのようにレーザー加工性に優れていると共に、無機充填剤を配合したにも拘らず、無機充填剤を配合しなかった比較例1と同様に電気絶縁性、密着性、誘電率等の諸特性にも優れていた。

【0031】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の絶縁性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と共に、FT-IRによる赤外線吸収スペクトルにおいて波数 $900\sim1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に吸収ピークを持つ無機充填剤(B)を配合したものであるため、塗膜の強靱性、耐クラック性を損なうことなく、レーザー加工性に優れた樹脂絶縁層を得ることができる。しかも、無機充填剤未添加の組成物に比べ、形成されるビアホール断面形状がシャープであり、絶縁信頼性に優れ、かつ、無機充填剤の残渣を生じることもない。

従って、上記のような絶縁性樹脂組成物から形成された樹脂絶縁層に炭酸ガスレーザーを照射することにより、効率的にシャープな断面形状のビアホールを形成することができ、信頼性の高い多層プリント配線板を提

供することができる。さらに、本発明の絶縁性樹脂組成物は、レーザー加工性に優れるため、レーザー加工が要求される各種成形体に適用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】硫酸バリウムの赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図2】硫酸カルシウムの赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

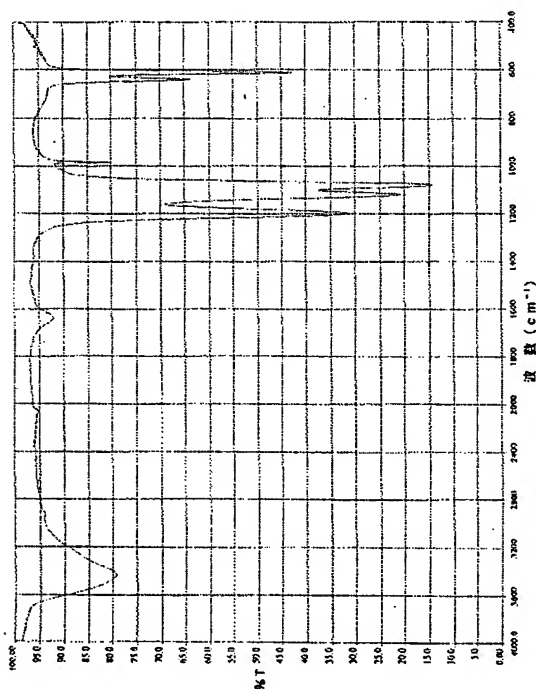
【図3】シリカの赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図4】クレーの赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

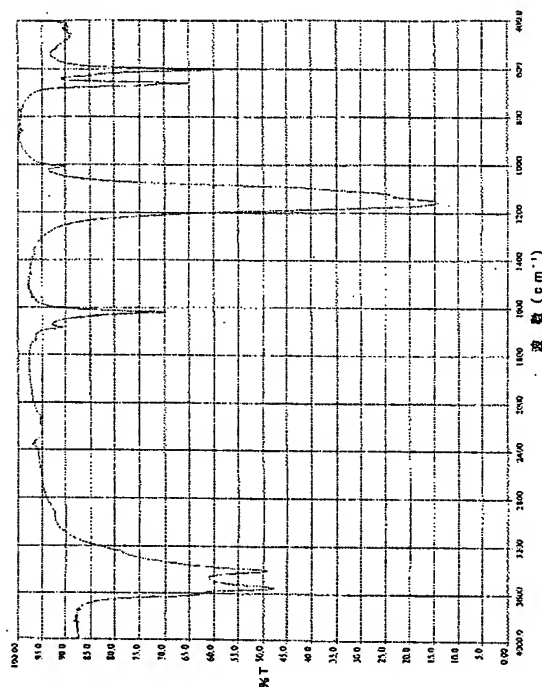
【図5】タルクの赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図6】水酸化アルミニウムの赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

【図1】

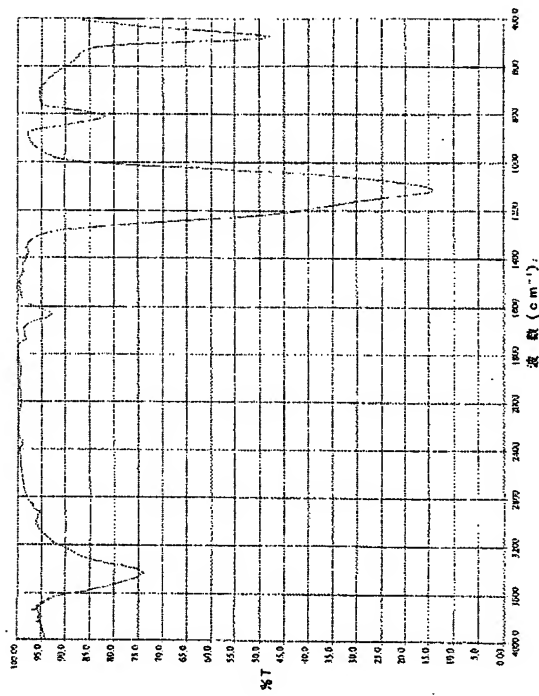


【図2】

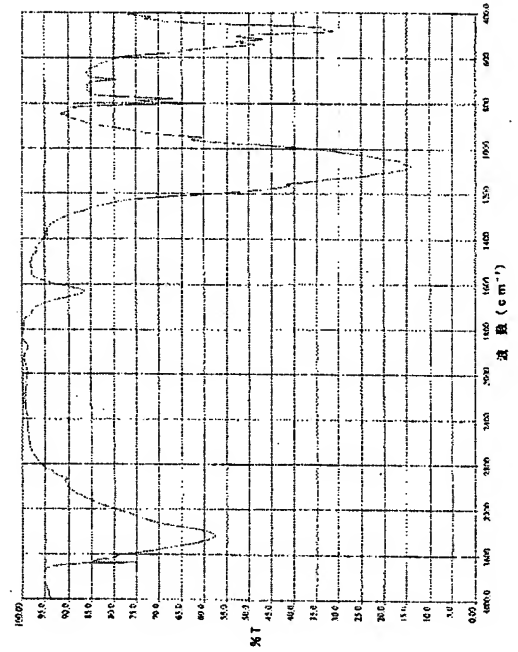


BEST AVAILABLE COPY

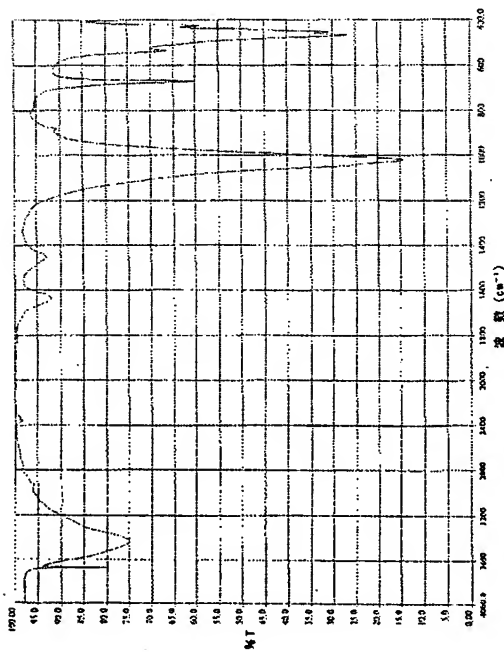
【図3】



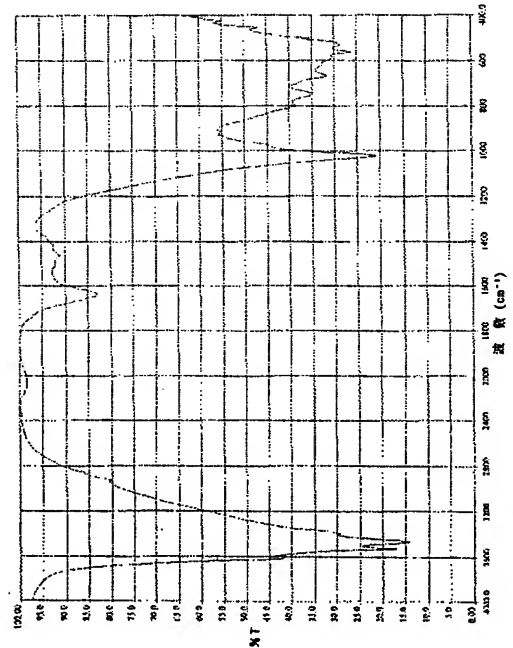
【図4】



【図5】



【図6】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 K 3/46

H 0 5 K 3/46

N

H 0 5 K 3/46

T

F ターム (参考) 5E317 AA24 BB01 BB12 CC32 CC33 CD21 CD25 CD27 CD32 GG16
 5E346 AA12 AA43 CC08 CC32 DD03 DD25 DD33 EE31 FF03 FF04
 FF07 FF15 GG15 GG17 GG22 HH07 HH33